

(様式第5号)

## 小角 X 線散乱測定を用いたセルロース材料の構造解析 およびその応用 (II)

### Analysis and application of cellulosic materials using small-angle X-ray scattering (II)

巽 大輔

Daisuke Tatsumi

九州大学 大学院農学研究院  
Faculty of Agriculture, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

#### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

セルロースを水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた試料にイオン交換樹脂を添加することに加え、イオン交換膜を用いた電圧印加による溶媒からのイオン除去によっても配向ゲル調製を試みた。今回は、これら2つの手法によって得られた配向ゲルのネットワーク構造を小角 X 線散乱測定によって検討した。その結果、配向ゲルは棒状の元素が並んだドメインを有することが示唆された。イオン液体系溶媒を用いて調製した酢酸セルロースフィルムは、市販の酢酸セルロースから得たフィルムと同等の構造を持つことが示された。

#### (English)

Optically anisotropic cellulose gels were prepared from cellulose in sodium hydroxide aqueous solutions with adding ion exchange resins or under electric field with ion exchange membrane. Small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements were used to investigate the structure of the gels. It was found that the anisotropic gel has domain structures in which rod like elements laid in rows. Cellulose acetate films prepared from ionic liquid solvent have the same structures as the commercially available ones.

#### 2. 背景と目的

セルロースをはじめとするバイオマスの利用に関心が高まっている。これらを材料として利用するには、その成型加工性についての研究が不可欠であり、そのため報告者らは、天然セルロースの溶液特性およびセルロース繊維分散系の構造と物性に関して基礎的な検討を行ってきた。本年度は、セルロース材料のフィルム、繊維、あるいはゲルといった材料への応用展開を目的とする。本年度第I期の利用において、セルロース/水酸化ナトリウム水溶液に電場を印加して作成したゲルを小角 X 線散乱測定した。その結果、Kratky プロットではピークは見られず、試料中に明瞭な凝集はないことが示唆された。イオン交換樹脂を添加して得られたゲルでは同プロットで明瞭なピークを示したことから、電場印加によって調製されたゲルはイオン交換樹脂添加によって調製されたゲルとは異なる構造を持つことが示された。そこで今回は、セルロース溶液のゲル化をさらに詳細に検討するため、ゲルのネットワーク構造について検討した。また、セルロースのイオン液体溶液から調製したフィルムについても検討を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

セルロース試料として、微結晶セルロース (MCC: セオラス PH-101、旭化成ケミカルズ)、キュプラ (cupro: ベンベルグ、旭化成せんい) を用いた。MCC、cuproをそれぞれ2 wt%および3 wt%の濃度でNaOH水溶液に溶かした。溶解法は磯貝らの手法<sup>1)</sup>を参考にした。

これらのセルロース溶液から配向ゲルを得る手法として、イオン交換樹脂 (IR120B H、オルガノ) に溶液を接触させゲル化する手法<sup>2)</sup>と、陽イオン交換膜 (NEOSEPTA CMX C-0999、ASTOM) で中央をしきったガラスセルに溶液を注ぎ、両端に電圧を印加しゲル化する手法の2つを用いた。

cupro/NaOH aq.を常温にて静置することにより、無配向のゲルも調製した。

一方、セルロースをイオン液体 (Tetrabutylammonium acetate) およびジメチルスルホキシドの混合溶媒に溶解させ、アセチル化を行い、フィルムとした試料も作成した。

これらの試料を、ゲルはカプトン膜を貼った自作の固体セルに封入して、フィルムはそのままの状態、BL11において  $E = 8.0 \text{ keV}$ 、カメラ長2,666 mm、検出にはPILATUSを用いて小角X線散乱 (SAXS) 測定を行った。doseは1,000 ~ 2,000 sとした (図1)。得られたデータはFit2dを用いて円環平均を施し、一次元像とした。

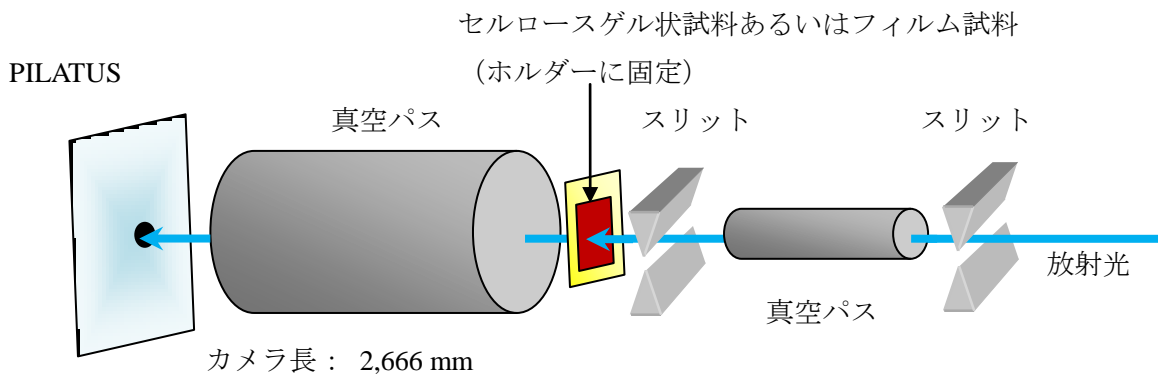


図1 実験レイアウト.

### 4. 実験結果と考察

イオン交換樹脂を用いた手法と電圧を印加する手法のどちらにおいても配向ゲルが得られた。SAXS 測定により、得られたゲルのネットワーク構造を検討した。得られた散乱像を、Debye-Bueche の式  $I(q) = K_s / (1 + a^2 q^2)^2$  を用いてフィッティングすることにより、サンプル中の相分離の相関長  $a$  を求めた。これは、配向したエレメントに特徴的な長さともみなせる。また、散乱データを Kratky plots にて示した結果 (図2)、配向ゲルに凝集が存在し、そのスケールは20~30 nmであることが示された。これは、棒状粒子の断面 Guinier の式  $I(q) \approx q^{-1} \exp(-R_c^2 q^2 / 4)$  を用いたフィッティングにより得られた断面半径とおよそ一致した。これらの結果から、配向ゲルは棒状のエレメントが並んだドメインを有することが示唆された。

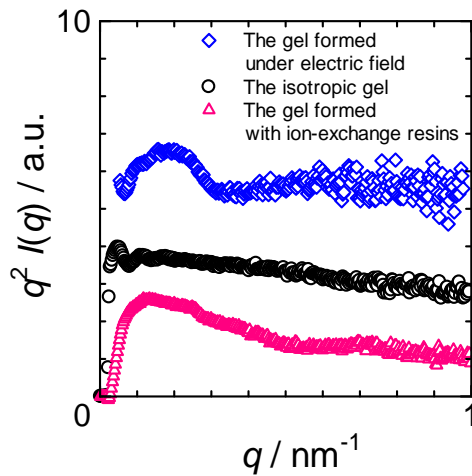


図2 各セルロースゲルの Kratky Plots.

一方、イオン液体系溶媒を用いて調製した酢酸セルロース (CA) からフィルムを作成し、SAXS 測定に供したところ、市販の酢酸セルロースとは大差ないプロファイルを示した。これらの中で大きな構造の違いはないものと考えられる。

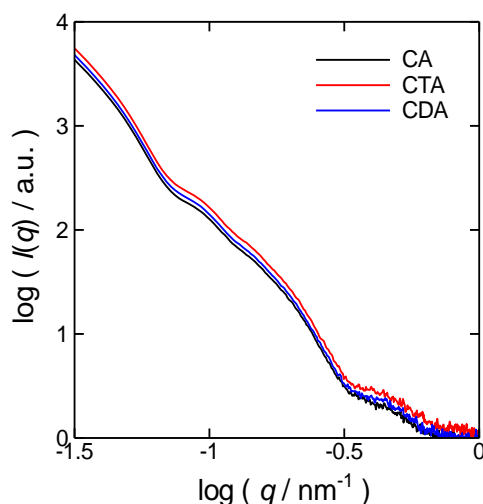


図3 イオン液体溶媒系で調製した酢酸セルロース (CA) フィルムの SAXS プロファイル。比較のために市販の三酢酸セルロース (CTA) および二酢酸セルロース (CDA) のプロファイルもあわせて示す。

## 5. 今後の課題

今回の測定では、ゲル中に存在するエレメントおよびドメインの定量化を試みた。このようなアプローチにより、今後、ゲル、繊維、フィルム等の形成メカニズムを議論していく予定である。また、その変化を検討することによりゲル形成のプロセスを追うことを行いたい。また、ゲルから溶媒を除去し、フィルムや繊維形成についても試みることでセロハン代替材料の創製を目指す。

## 6. 参考文献

- 1) Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions, A. Isogai, R. H. Atalla, *Cellulose* **5**, 309-319 (1998).
- 2) Investigation of the Structure of Cellulose in LiCl/DMAc Solution and Its Gelation Behavior by Small-Angle X-Ray Scattering Measurements, D. Ishii, D. Tatsumi, T. Matsumoto, K. Murata, H. Hayashi, H. Yoshitani, *Macromol. Biosci.*, **6**, 293 (2006).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)  
繊維学会平成 28 年度年次大会 (2016 年 6 月 9 日～10 日、東京)  
にて発表予定。

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)  
セルロース、小角 X 線散乱、ゲル

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。)  
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期：2018年 3月)